

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-133701

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

C01B 3/58  
C01B 31/20  
H01M 8/06  
// B01J 23/38

(21)Application number : 06-288612

(71)Applicant : AQUEOUS RES:KK  
AISIN AW CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1994

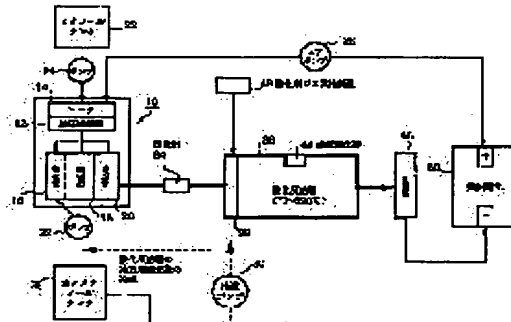
(72)Inventor : TANIZAKI KATSUJI  
SATO MITSURU

## (54) CARBON MONOXIDE REMOVING DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To surely reduce the carbon monoxide concn. in hydrogen rich gaseous fuel and supplied to a fuel cell to less than 100ppm even immediately after the start of a carbon monoxide removing device or when the device is intermittently operated, and to allow the cell to stably exhibit excellent power generating performance.

**CONSTITUTION:** The gaseous fuel from a reformer 10 and the gaseous oxidizing agent (air) from an air pump 26 are supplied to an oxidation reactor 36 carrying a selective oxidation catalyst for preferentially activating the carbon monoxide oxidation reaction. The supply of the gaseous fuel is detected by a flowmeter 34, and the temp. in the reactor is detected by a temp. detector 44. An excess of the gaseous oxidizing agent is supplied to the oxidation reactor through a feeder under the lead of a controller, when the temp. of the oxidation catalyst does not reach the activation temp. range immediately after the start of the device, etc., a reaction to oxidize the hydrogen in the gaseous fuel proceeds in parallel with the carbon monoxide oxidation reaction, and the oxidation catalyst is rapidly heated by the exothermic reaction. After oxidation catalyst reaches the activation temp. range, the supply of the gaseous oxidizing agent to the reactor is controlled to attain an optimum oxygen-to-carbon monoxide molar ratio.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133701

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/58				
31/20	A			
H 0 1 M 8/06	G			
// B 0 1 J 23/38	A			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

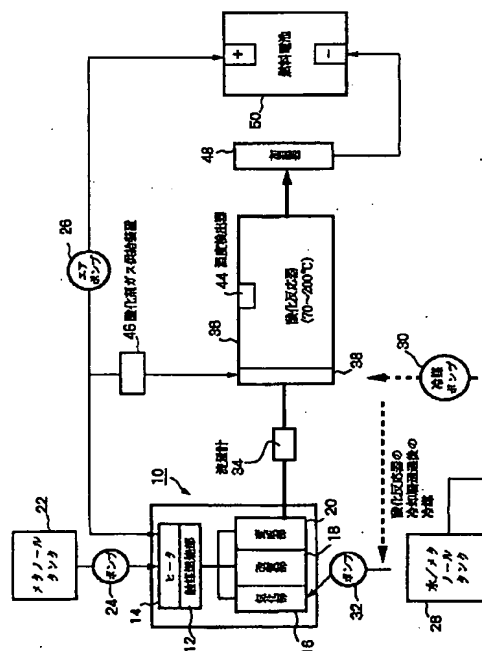
(21) 出願番号	特願平6-288612	(71) 出願人	591261509 株式会社エクォス・リサーチ 東京都千代田区外神田2丁目19番12号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月31日	(71) 出願人	000100768 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社 愛知県安城市藤井町高根10番地
		(72) 発明者	谷崎 勝二 東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株式会社エクォス・リサーチ内
		(72) 発明者	佐藤 充 愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 ▲桑▼原 史生

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素除去装置

(57) 【要約】

【目的】 一酸化炭素除去装置の起動直後や断続運転時においても、燃料電池に供給される水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素濃度を確実に100ppm以下に低減させ、優れた発電性能を安定的に発揮させる。

【構成】 一酸化炭素酸化反応を優先的に活性化させる選択酸化触媒を担持する酸化反応器36に、改質装置10からの燃料ガスとエアポンプ26からの酸化剤ガス(空気)とが供給される。燃料ガスの供給量は流量計34で検出され、酸化反応器内の温度は温度検出器44で検出される。装置起動直後等において選択酸化触媒の温度が活性温度域に達していないときには、コントローラ52(図3)の制御により、酸化剤ガス供給装置46を介して過剰量の酸化剤ガスが酸化反応器に供給され、一酸化炭素酸化反応と平行して燃料ガス中の水素を酸化させる反応が進行し、この発熱反応によって酸化触媒が急速に昇温する。酸化触媒が活性温度域に達した後は、一酸化炭素酸化反応を活性化させるために最適な酸素/一酸化炭素モル比となるように、酸化反応器に対する酸化剤ガス供給量が制御される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去装置であって、酸化触媒が担持される酸化反応器と、前記酸化反応器に供給される燃料ガスの流量を検知する流量検知手段と、前記酸化反応器に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、前記酸化反応器内の温度を検出する温度検出手段と、前記温度検出手段により検出された温度に応じて前記酸化剤ガス供給手段からの酸化剤ガス供給量を調整する酸化剤ガス供給量調整手段と、を有してなることを特徴とする一酸化炭素除去装置。

【請求項 2】 前記酸化剤ガス供給量調整手段には、前記流量検知手段により検知された燃料ガス流量を示す検知信号と前記温度検出手段により検出された温度を示す検出信号とが入力され、前記温度が所定温度未満である場合には、前記燃料ガス流量に対する前記酸化剤ガスの供給量が所定値以上となるように前記酸化剤ガス供給手段に制御指令を出力し、前記温度が所定温度以上である場合には、前記燃料ガス流量に対する前記酸化剤ガスの供給量が所定値未満となるように前記酸化剤ガス供給手段に制御指令を出力することを特徴とする請求項 1 の一酸化炭素除去装置。

【請求項 3】 前記所定温度が、前記酸化触媒が一酸化炭素酸化反応を活性化させる活性温度に対応して定められることを特徴とする請求項 2 の一酸化炭素除去装置。

【請求項 4】 前記酸化剤ガス供給量調整手段は、前記温度が所定温度以上である場合には、前記酸化触媒により活性化される一酸化炭素酸化反応に適した酸素／一酸化炭素モル比に見合った所定量の酸化剤ガスが前記酸化反応器に供給され、前記温度が所定温度未満である場合には、前記所定量を越えた過剰量の酸化剤ガスが前記酸化反応器に供給されて前記燃料ガス中の水素を酸化させる反応が並行するよう、前記酸化剤ガス供給手段を制御することを特徴とする請求項 2 の一酸化炭素除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一酸化炭素除去装置に関し、特に、リン酸型燃料電池や固体高分子電解質型燃料電池のように比較的低温で作動する燃料電池に供給する水素リッチガス中の一酸化炭素を常に低濃度に保持するために用いられる一酸化炭素除去装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質の両側に燃料極と酸化極とを配し、これら燃料極と酸化極とにそれぞれ水素と酸素とを供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置において、発電効率を高め、大気汚染を防止するために、燃料極にはできるだけ水素リッチなガスを供給することが望ましい。

【0003】 このために、メタノール等の炭化水素またはアルコール類を主成分とする原燃料ガスを改質触媒の作用により改質して水素リッチな改質ガスを生成させる改質装置を燃料電池に前置して設けることが行われているが、この改質反応で副生してくる一酸化炭素によって燃料電池の電極触媒 (Pt) が被毒して燃料電池の性能を低下させてしまう。特に、近年開発が進展している高特性のリン酸型燃料電池や固体高分子電解質型燃料電池は比較的低温度域で作動するため、触媒毒に起因する特性低下が大きい。

【0004】 そこで、改質反応直後の改質ガス中には約 1% 含まれている一酸化炭素濃度を、燃料電池の燃料極に供給する時点では 100 ppm 以下にまで低減させる必要があり、たとえば特開平 3-276577 号公報においては、改質装置と燃料電池との間に、改質ガス中の一酸化炭素を優先的に酸化させる酸化触媒を充填してなる一酸化炭素除去装置を設けることが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術における一酸化炭素除去装置には、たとえば Pt/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の酸化触媒が用いられるが、一酸化炭素酸化反応の活性温度域は 70~200℃ であり、酸化触媒がこの温度範囲に保持されていれば、改質ガス中の一酸化炭素濃度を 100 ppm 以下に低減させて燃料電池の燃料極に供給することが可能である。

【0006】 ところが、酸化触媒の温度を上記酸化反応活性温度域に保持するためには、酸化触媒担持体に冷却機能および加熱機能を両方備えた温度制御装置を設ける必要があり、しかも、該温度制御装置を設けたとしても、改質装置および一酸化炭素除去装置の起動直後から一酸化炭素除去装置に内蔵される酸化触媒担持体の温度が 70℃ に達するまでは、一酸化炭素除去装置はその一酸化炭素除去能力を発揮することができない。また、改質装置を断続運転する場合にも、一酸化炭素除去装置もこれに伴って断続的に起動停止を繰り返すことで触媒温度が変動するため、上記と同様の問題が生ずることになる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明は上記した従来技術の問題点を解消し、一酸化炭素除去装置の起動直後であっても、改質ガス中の一酸化炭素濃度を 100 ppm 以下にまで低減させて、燃料電池の電極触媒の被毒劣化を防止することのできる一酸化炭素除去装置を提供することを目的とする。

【0008】 この目的を達成するため、本発明は、水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去装置であって、酸化触媒が担持される酸化反応器と、前記酸化反応器に供給される燃料ガスの流量を検知する流量検知手段と、前記酸化反応器に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、前記酸化反応器内の温

度を検出する温度検出手段と、前記温度検出手段により検出された温度に応じて前記酸化剤ガス供給手段からの酸化剤ガス供給量を調整する酸化剤ガス供給量調整手段と、を有してなることを特徴とする一酸化炭素除去装置を提供する。

【0009】

【作用】一酸化炭素除去装置の起動直後等において、一酸化炭素酸化反応を選択的に活性化させる酸化触媒がその活性温度に満たない場合には、燃料ガスと共に過剰量の酸化剤ガスが酸化反応器に導入され、燃料ガス中の水素を酸化させる反応が並行し、この反応に伴う自己発熱によって酸化反応器内の酸化触媒が急速に加熱される。酸化触媒が昇温して活性温度域に入った後は、一酸化炭素酸化反応に適した量の酸化剤ガスが供給され、燃料ガス中の含有一酸化炭素が除去される。

【0010】

【実施例】図1は本発明の一実施例による一酸化炭素除去装置を用いた燃料電池発電装置のシステム構成を示している。

【0011】燃料改質装置10の燃焼部12には、液体メタノールがタンク22からポンプ24により導入されると共に、エアポンプ26からの空気が導入され、該燃焼部に充填される燃焼触媒上で液体メタノールを燃焼することによって熱源ガスを生成する。本実施例では燃焼触媒による触媒燃焼部12とされているため、該燃焼触媒を活性温度まで加熱するためのヒータ14が設けられている。なお、熱源は上記に特定されるものではなく、たとえば、空気を燃焼助剤として水素ガスや液体メタノールをバーナーで燃焼させて熱源ガスを生成してもよい。熱源ガスは、後述する気化部16、改質部18および変成部20における気化反応、改質反応およびシフト反応のための熱源として用いられる。

【0012】改質原料であるメタノールおよび水の混合液体燃料（混合比1:1～1:4）はタンク28に収容されており、該タンクより直接、あるいは後述するように冷媒ポンプ30を介して酸化反応器36の冷却層42に冷媒として通過させた後、ポンプ32により燃料改質装置10の気化部16に導入され、該気化部16にて順次気化された改質燃料ガスが隣接する改質部18の改質触媒上に導入されて、改質反応（ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により水素リッチな改質ガスが生成される。

【0013】改質部18は改質触媒の担持体であり、たとえばCu/Znからなる改質触媒が含浸、溶射、電着、スパッタ、塗布等により改質部構造体に担持されている。改質部構造体は前記熱源ガスによって改質触媒の活性温度範囲である250～300℃に保持される。改質触媒の下で改質反応を受けて生成される改質ガスは水素リッチなものではあるが、余剰水蒸気、二酸化炭素および微量（1%程度）の一酸化炭素が含まれている。

【0014】改質反応により生成された改質ガスは、改質部18から隣接する変成部20に導入され、変成触媒の下でのシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により一酸化炭素が除去され、改質ガス中の一酸化炭素濃度が0.5%程度にまで低減される。シフト反応の活性温度範囲は150～230℃であり、変成部での加熱源として前記熱源ガスが利用される。

【0015】変成部20におけるシフト反応を経た改質ガスは、流量計34で酸化反応器36に供給されるガス流量が検知された後、酸化反応器36のガス導入マニホールド38に導入される。

【0016】酸化反応器36の構成例が図2に示されており、ガス導入マニホールド38に隣接して、触媒充填層40と冷媒が通過せしめられる冷却層42とが交互に積層された積層構造体を配置して、酸化反応器36を構成している。なお、図2に示される酸化反応器36の構成は限定的なものではなく、たとえば一つの触媒充填体40の周囲に冷媒が流れる冷却管42を配するように構成してもよい。

【0017】触媒充填層40には、Pt, Ru, Pd, Rh等の貴金属を粒状の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ 等に担持させたものが充填される。あるいは、上記貴金属をハニカム構造体に担持させたものを触媒充填層としてもよい。

【0018】上記酸化触媒は、その活性温度域（70～200℃）において、一酸化炭素を酸化させる反応（ $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）を優先的に活性化するので、改質ガス中の含有一酸化炭素濃度を低減させることができる。

【0019】冷却層42には、触媒充填層40に担持される酸化触媒を上記活性温度域に保持すべく冷却するために、それぞれ所定の冷媒が導入される。冷媒としては冷却水その他任意のものをを用いることができるが、本実施例では、タンク28内の水/メタノール混合液を用いるものとし、冷媒ポンプ30を介して冷却層42に導入するように構成している。冷却層42通過後の冷媒は、ポンプ32により改質装置10の気化部16に供給される。このように構成することにより、改質原料である水/メタノール混合液が冷媒として冷却層42を流れる間に熱交換により加熱されるので、気化部16における必要熱量が減少される。

【0020】図2には示されていないが、酸化反応器36には、触媒充填層40に担持される触媒温度を検出するための温度検出器44が設けられる。温度検出器44による検出温度信号は、流量計34により測定された改質ガス流量を示す信号と共に、コントローラ52（図3）に送られる。コントローラ52は、これら入力値に応じて、後述するようにして、酸化剤ガス供給装置46からの酸化剤ガス供給量および冷媒ポンプ30の吐出圧を制御する。

【0021】一酸化炭素除去装置36において含有一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減された改質ガスは、恒温水槽およびヒーターよりなる加湿器48に導入された後、固体高分子電解質型燃料電池50の燃料極(一)に供給される。加湿器48において改質ガスが冷却されると共に加湿されるので、燃料電池が50~100℃の最適作動温度域に保持され、かつ、電解質膜に水分補給がなされてその湿润状態が維持される。燃料電池50の酸化極(+)には酸化剤ガスとしての空気がエアポンプ26から供給される。

【0022】本実施例におけるコントローラ52による制御は以下の要領にて行われる。

(1) 触媒温度が70℃以下であるとき

酸化反応器36の起動直後において、触媒充填層40に担持される酸化触媒の温度が70℃以下であることが温度検出器44により検出されたとき、コントローラ52はその検出信号を受けて、改質ガス供給量に対して過剰量の酸化剤ガスを酸化反応器36に供給するよう、酸化剤ガス供給装置46の作動を制御する。すなわち、前記した触媒による一酸化炭素酸化反応に適したO<sub>2</sub>/CO(モル比)は1.0~3.0であるが、この適正モル比よりも過剰量の酸化剤ガスを酸化反応器36に供給する。たとえば、改質ガスに酸化剤ガスを供給した後の混合ガス中の酸化剤ガスのvol%が20~70%となるようにする。このように過剰量の酸化剤ガスが供給されると、前記一酸化炭素酸化反応と並行して、改質ガス中の水素を酸化させる反応(H<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O)が活性化される。この反応は発熱反応であるため、反応進行に伴って触媒温度が上昇し、起動後短時間内に触媒充填層40内の酸化触媒をその活性温度域にまで昇温させることができる。

【0023】なお、このときは酸化触媒を冷却する必要がないため、冷媒ポンプ30は不作動とされる。

(2) 触媒温度が70℃に達したとき

上記(1)の状態では水素を酸化させる反応が進行して触媒温度が70℃に達したことが温度検出器44からの検出信号により知られたとき、コントローラ52は、改質ガス中の一酸化炭素を優先的に酸化させる反応を進行させるべく、酸化剤ガス供給装置46の作動を制御する。すなわち、前記一酸化炭素酸化反応に適したO<sub>2</sub>/CO(モル比)=1.0~3.0に見合った酸化剤ガスが酸化反応器36に供給されるように制御する。たとえば、改質ガスに酸化剤ガスを供給した後の混合ガス中の酸化剤ガスのvol%が1~10%となるようにする。

【0024】同時にコントローラ52は、冷媒ポンプ30の吐出圧を調整して、触媒温度が活性温度の上限値

(200℃)を越えないように冷却する。これにより該触媒は活性温度域に保持され、改質ガス中の一酸化炭素濃度を確実に100ppm以下にまで減少させることができる。

(3) 触媒温度が再び70℃以下となったとき

燃料改質装置10の断続運転に伴って酸化反応器36も断続的に運転されるような場合、触媒温度が一旦その活性温度域にまで上昇した後に降温して再び70℃以下となることがある。これが温度検出器44により検知された場合、コントローラ52による制御は再び(1)の状態に切り替えられる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、一酸化炭素除去装置の起動直後においても、選択酸化触媒の作用により効率的な一酸化炭素除去処理が行われるため、常に所定レベル以下に含有一酸化炭素濃度を低減させた状態で燃料ガスを燃料電池に供給することが可能となり、燃料電池の電極触媒の劣化を防止し、燃料電池に安定した性能を与えると共に長寿命化を達成することができる。

【0026】従来の一酸化炭素除去装置においては、酸化触媒を活性温度域に保持するために、加熱機能および冷却機能を備えた温度制御装置が用いられるが、本発明においては、起動直後等においては水素酸化反応による自己発熱を利用して触媒を加熱することができるため、ヒータ等の手段による外部加熱は不要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による一酸化炭素除去装置を含んで構成される固体高分子電解質型燃料電池の概略システム構成図である。

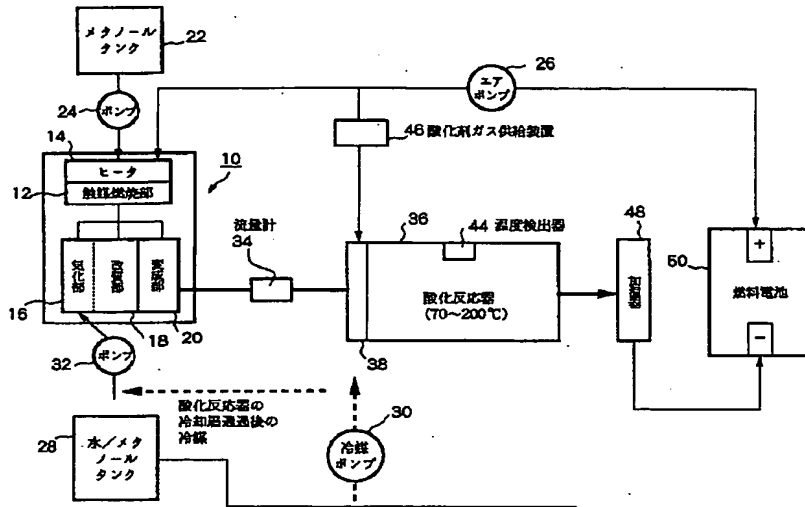
【図2】図1における酸化反応器の構成を概略的に示す斜視図である。

【図3】図1における酸化反応器に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

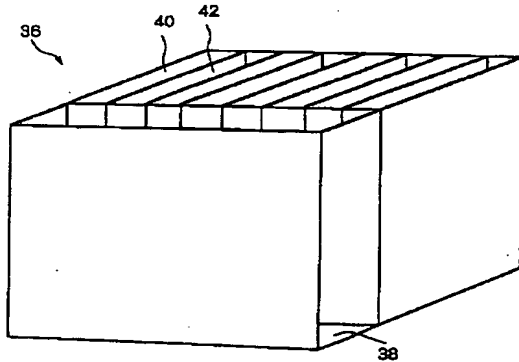
【符号の説明】

- 10 燃料改質装置
- 26 エアポンプ
- 28 原燃料タンク
- 30 冷媒ポンプ
- 34 改質ガス流量計
- 36 酸化反応器
- 40 選択酸化触媒充填層
- 42 冷却層
- 44 温度検出器
- 46 酸化剤ガス供給装置
- 50 燃料電池

【図1】



【図2】



【図3】

